

-1- (WPAT)

AN - 86-254888/39

XRAM- C86-109847

TI - Electroconductive polymer compsn. with positive temp coefft. property - comprising crystalline poly:alkylene oxide modified polyolefin and electroconductive carbon black and/or graphite

DC - A85 L03 A17 A25

PA - (MITP ) MITSUBISHI PETROCH KK

NP - 1

PN - J61181859-A 86.08.14 (8639) (JP)

PR - 85.02.06 85JP-020141

AP - 85.02.06 85JP-020141

IC - C08K-003/04 C08K-023/26 C08L-071/02

AB - (J61181859)

Electroconductive polymer compsn. comprising (A), (B), (C), (A) crystalline polyalkylene oxide (B) modified polyolefin with carboxyl rad and/or anhydrous radical of carboxylic acid in side chain and/or principal chain. (C) electroconductive carbon black and/or graphite.

Crystalline polyalkylene oxide is e.g. PE oxide, PP oxide, etc. Mol.wt. is e.g. 10,000-500,000, pref. 50,000-300,000. Component (B) is e.g. PE (LD, HD, etc), PP, EVA, etc. Content of carboxyl rad and/or anhydrous rad is 0.01-15 wt.% (pref. 0.05-10) to 100% resin. Carbon black is e.g. combination of acetylene black and graphite. Ratio of components (A): (B):(C) is 30-80:30-5:45-15 (wt.%). Pref. 40-70:20-10:40-20).

USE/ADVANTAGE - Product has excellent wet-resistance and gives excellent PTC characteristics. It is useful for electroconductive polymer for air conditioning heater as energy-saving heating medium. (4pp Dwg.No.0/3)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-181859

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月14日

C 08 L 71/02  
C 08 K 3/04  
// (C 08 L 71/02  
23:26)

CAM

7019-4J  
6847-4J

6609-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 正の温度係数特性を有する導電性重合体組成物

⑯ 特 願 昭60-20141

⑰ 出 願 昭60(1985)2月6日

⑱ 発 明 者 景 山 芳 輝 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑲ 発 明 者 清 水 秀 人 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内  
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 大野 善夫

明 細 書

1. 発明の名称

正の温度係数特性を有する導電性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

下記(a)~(c)の成分からなることを特徴とする正の温度係数特性を有する導電性重合体組成物。

(a)結晶性ポリアルキレンオキサイド

(b)側鎖または／および主鎖に、カルボキシル基または／およびカルボン酸の無水基を含有する炭性ポリオレフィン

(c)導電性カーボンブラックまたは／および黒鉛

3. 発明の詳細な説明

本発明は、導電性重合体組成物、特にその電気抵抗がある温度領域に達すると急激に増大する特性(以下「PTC特性」と略記する。)を示す導電性重合体組成物に関する。

(産業上の利用分野)

本発明は、省エネルギー型の発熱体として暖房用ヒーター等に好適な導電性重合体組成物を提供するものである。

(従来の技術)

従来、ポリエチレンやポリプロピレンなどの結晶性重合体に、例えば金属微粉末あるいはカーボンブラックなどを分散させたPTC特性を有する導電性重合体組成物は、この技術分野では公知であつて、例えば米国特許第3,591,526号明細書、同3,243,753号明細書などに開示されている。

このPTC特性は、結晶性重合体とその融解開始温度付近において結晶質より非晶質に転移する際に示す急激な体積増大のため、その中に分散された導電性微粉末の粒子同士の間隔が押し広げられて、重合体の電気抵抗が急激に増大するため生じると考えられている。

このPTC特性を有する重合体組成物を面発熱体として利用すると、従来のニクロム線や無機絶縁電線に比較してエネルギー損失が極めて少なく、電力を著しく低減できるヒーターとなる。

このPTC特性を有する発熱体の製造温度が40~70℃の範囲にあるものは、省エネルギー型の発熱体として暖房用ヒーター等の用途への応用展

間ができる。

従来、この温度範囲に PTC 特性を有する導電性重合体組成物として、ポリエチレンオキサライドに炭素粉末を組み合わせたものが知られている（特開昭 59-66093 号公報）。

しかしながら、上記の導電性重合体組成物では、PTC 特性は転移点において急激な抵抗値変化を示すものの、実用的に利用する場合の使用環境条件における安定性、特に耐湿性の点で問題があつた。

耐湿性の点においては、上記ポリアルキレンオキサライドは、一般に水との親和性が高く空気中の水分の吸湿によつて著しく膨潤して、単に形状変化や機械的強度が低下するばかりでなく、電気的性質にも不可逆的な変化を生じ安定した PTC 特性が得られない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、これらの欠点を改善し、実用上安定した PTC 特性を有する結晶性ポリアルキレンオキサライド系導電性重合体組成物を開発すべく

チレンオキサライドが好ましい。その分子量は通常 1 万以上、50 万以下のものが用いられるが、好ましくは 5 万～30 万である。

本発明の (a) 成分の変性ポリオレフィンの製造に用いられるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（低・中・高密度・直鎖低密度）、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-エチレンブロックまたはランダム共重合体などのポリ- $\alpha$ -オレフィンである。

上記変性ポリオレフィンの製造、すなわち上記ポリオレフィンの側鎖または／および主鎖に、カルボキシル基または／およびカルボン酸の無水基を導入する方法としては、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸など）や不飽和カルボン酸の無水物（例えば無水マレイン酸、無水ハイミツク酸など）をグラフト重合させる方法、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸または／およびその無水物とをランダムまたはブロック共重合させる方法およびポリオレフィンを酸化処理する方法などがある。

調査研究を行なった。

〔問題を解決するための手段〕

その結果、前記導電性重合体組成物に、側鎖または主鎖にカルボキシル基またはカルボン酸の無水基を含有する変性ポリオレフィンを添加することにより、PTC 特性が実質的に損なわれることなく前記欠点が顕著に改善されることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を達成するに至つた。

すなわち本発明は、(a) 成分：結晶性ポリアルキレンオキサライド、(b) 成分：側鎖または／および主鎖に、カルボキシル基または／およびカルボン酸の無水基を含有する変性ポリオレフィンおよび (c) 成分：導電性カーボンブラックまたは／および黒鉛からなることを特徴とする正の温度係数特性を有する導電性重合体組成物である。

次に本発明を詳述すれば、本発明で用いられる (a) 成分の結晶性ポリアルキレンオキサライドとしては、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリ-1-ブテンオキサライド、ポリ-2-ブテンオキサライドなどがあるが、特にポリエ

チレンオキサライドが好ましい。その分子量は通常 1 万以上、50 万以下のものが用いられるが、好ましくは 5 万～30 万である。

本発明の (a) 成分の変性ポリオレフィンの製造に用いられるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（低・中・高密度・直鎖低密度）、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-エチレンブロックまたはランダム共重合体などのポリ- $\alpha$ -オレフィンである。

上記変性ポリオレフィンの製造、すなわち上記ポリオレフィンの側鎖または／および主鎖に、カルボキシル基または／およびカルボン酸の無水基を導入する方法としては、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸など）や不飽和カルボン酸の無水物（例えば無水マレイン酸、無水ハイミツク酸など）をグラフト重合させる方法、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸または／およびその無水物とをランダムまたはブロック共重合させる方法およびポリオレフィンを酸化処理する方法などがある。

本発明は、上述の (a) 結晶性ポリアルキレンオキサライド、(b) 変性ポリオレフィンおよび (c) 導電性炭素粉末を使用するものであるが、それらの配合割合

は、(a)が30～80重量多、(b)が30～5重量多および(c)が45～15重量多の範囲であり、好ましくは(a)が40～70重量多、(b)が20～10重量多および(c)が40～20重量多の範囲である。

なお、本発明の組成物で、上記成分の他に付加的成分として無機または有機のフィラーを上述の(a)+(b)+(c)に対して40重量多以下、好ましくは30重量多以下配合することができる。無機フィラーとしては炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ガラス繊維、水酸化マグネシウムなどを、有機フィラーとしては木炭、芳香族ポリアミド繊維などを用いることができる。

これらのフィラーの配合は、機械的性質、外観の向上のほか導電性のコントロールをも期待できる。

本発明組成物はパンバリーミキサー、ロール、ブラベンダープラストグラフなどのパツチ式の混練機のほか、一軸押出機、二軸押出機などの連続式の押出機で得ることができる。配合順序は特に限定されるものではなく、配合物を一度に混合

ポリエチレンオキシド(明成化学工業株式会社製アルコックスR-1000、分子量が20万～30万の分布のもの)45重量多、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(無水マレイン酸含量1.0重量多)20重量多および黒鉛30重量多、アセチレンブラック5重量多をスーパーミキサーにて均一に混合し、次いで30mm径の二軸押出機で混練しペレットとした。このペレットをプレス成形し、100×100×2mmのシートを得た。この試験片を耐湿テスト(40℃×90%RH×240時間)後、電気抵抗の温度依存性を測定した。その結果を第1図に示す。

また比較例として、上記ポリエチレンオキシド65重量多、黒鉛30重量多、アセチレンブラック5重量多の配合物について同様の試験を行なったが、耐湿テスト後電気抵抗が著しく上昇し、温度の依存性も鈍くなり、実用性のないものになっていた。その結果を第3図に示す。

#### 実施例2

実施例1の無水マレイン酸グラフト変性エチレ

ンで混練する方法のほか、初めにパツチ式あるいは連続式の混練機で一部を混練しておき、その混練物と残部とを混練することもある。

#### (作用)

前述の如く、本発明は、使用環境条件下における安定性、特に耐湿性が改善されたポリアルキレンオキシド系の導電性重合体組成物を提供するものである。

本発明のこのような効果の発現について、現段階では推察の域を出ないが、変性ポリオレフィンのカルボキシル基またはカルボン酸無水基とポリアルキレンオキシドのエーテル状酸素およびカーボンブラックまたは黒鉛表面に存在する官能基との複雑な結合によつて生じるものと推定される。

#### (実施例)

次に実施例によつて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制約されるものではない。

#### 実施例1

エチレン-酢酸ビニル共重合体<sup>60</sup>に変え、無水マレイン酸含量1.2重量多の無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレンを用いて同様の試験を行ない、その結果を第2図に示す。

#### (発明の効果)

上述したように、ポリアルキレンオキシド系の導電性重合体組成物は、ポリアルキレンオキシドが吸湿性が強いので、安定性に欠け実用性のないものであつたが、本発明の組成物においては前記(b)成分の変性ポリオレフィンをブレンドすることにより、耐湿性を著しく改善し、安定して使われたPTC特性を有する導電性重合体組成物を得ることに成功した。

#### 4. 図面の簡単な説明

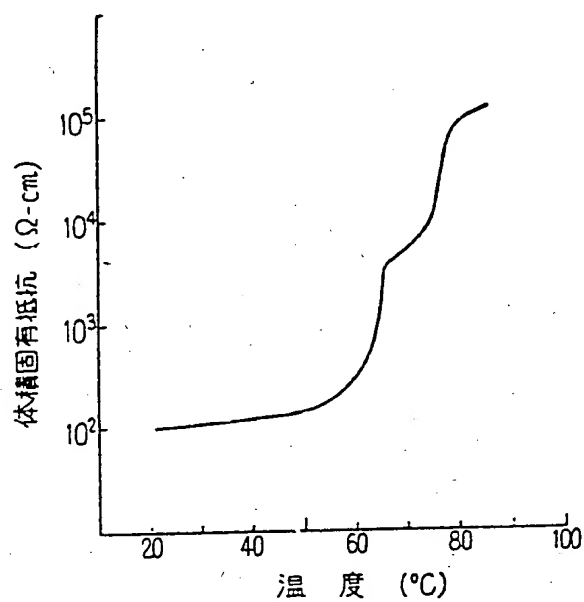
第1図、第2図および第3図は、それぞれ実施例1、実施例2および比較例の重合体組成物の湿度と体積固有抵抗との関係を示す曲線である。

特許出願人 三菱化学株式会社

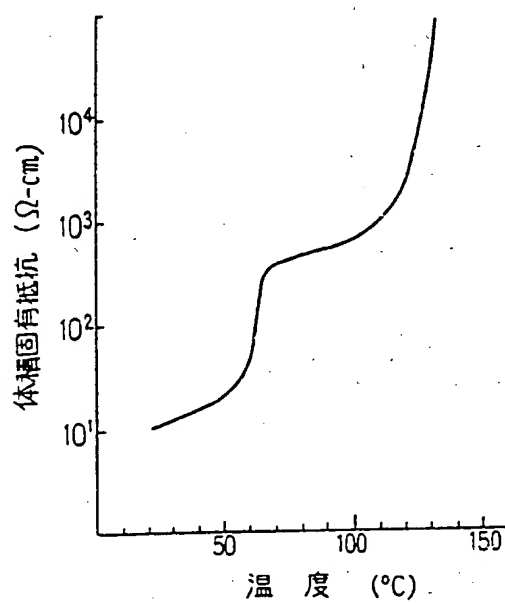
代理人 弁理士 大野 善夫



第1図



第2図



第3図

